



SEARCH INDEX DETAIL JAPANESE



1/1

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2001-335538

(43)Date of publication of

04.12.2001

application:

C07C 67/44

B01J 27/053 C07C 69/14

// C07B 61/00

(21)Application number:

(51)Int.Cl.

(71)

NATL INST OF ADVANCED

Applicant:

INDUSTRIAL SCIENCE &

TECHNOLOGY METI

(22)Date of filing:

26,05,2000

2000-155737

SOMA YOSHIE (72)Inventor:

MORI HAJIME

MORI AYA

## (54) METHOD FOR SYNTHESIZING ACETOXYACETIC ACID

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for synthesizing acetoxyacetic acid economically, easier and under by using metal oxide catalyst carried with sulfuric acid derivatives moderate conditions.

SOLUTION: This method for synthesizing acetoacetic acid is characterized by reacting carbon monoxide, acetic acid and/or acetic anhydride with formaldehyde and/or a compound generating formaldehyde under a reaction condition in the presence of a metal oxide loaded with sulfuric acid group as a catalyst in a reaction medium.

JAPANESE [JP,2001-335538,A]

CLAIMS <u>DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL</u>
<u>FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION</u>
TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely. 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1]In a synthetic method of acetoxyacetic acid, under existence of a sulfuric acid root support metallic oxide, A synthetic method of acetoxyacetic acid making carbon monoxide, acetic acid, and/or an acetic anhydride react to a compound which generates formaldehyde under formaldehyde and/or a reaction condition into a reaction medium.

[Claim 2]A synthetic method of the acetoxyacetic acid according to claim 1 which is at least one sort chosen from a group which a sulfuric acid root support metallic oxide becomes from sulfuric acid root support zirconia, a sulfuric acid root support titania, and sulfuric acid root support tit in oxide.

[Claim 3]A synthetic method of the acetoxyacetic acid

according to claim 1 or 2 which is at least one sort chosen from a group which a reaction medium becomes from halogenated aliphatic hydrocarbon, halogenated aromatic hydrocarbon, alliphatic hydrocarbon, and aromatic hydrocarbon.

[Claim 4]A catalyst for composition of acetoxyacetic acid which consists of at least one sort chosen from a group which consists of sulfuric acid root support zirconia, a sulfuric acid root support titania, and sulfuric acid root support tin oxide.

[Translation done.]

JAPANESE [JP.2001-335538,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS EXAMPLE

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

T00011

[Field of the Invention] This invention relates to the synthetic method of acetoxyacetic acid (acetylglycolic acid).

[0002]

[Description of the Prior Art]Acetoxyacetic acid is used as synthetic powder, when manufacturing various chemicals, such as agricultural chemicals and a finishing agent.

In the chemical industry, it is an important compound.

[0003]As a method of compounding acetoxyacetic acid, glycolic acid ethyl and acetic acid are heated with a small amount of sulfuric acid in benzene, There are a method (JP,56-63941,A) of making oxygen gas react to acetic acid under high temperature high pressure, etc. under three-ingredient coexistence of the method (Beilstein, 3, 233) of removing and compounding the water and the ethyl acetate which were produced, an alkali metal iodide, a metallic oxide or metal acetate, and iodine.

[0004]Since glycolic acid ethyl of a raw material is a substance which has inflammability by stimulativeness, the former method is not easy handling and it is expensive. The separating operation of a catalyst and output becomes the number of reagents used since catalyst ability is not



demonstrated in the latter method unless it makes three ingredients live together increases, and complicated, There are problems, like also becoming a high cost and the yield of acetoxyacetic acid which is output is low (yield of acetoxyacetic acid in an example: 1%). Therefore, these methods cannot be said to be the method excellent in the industrial target.

[0005] "JP,11-147042, A SiO<sub>2</sub> / aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole ratio uses at least

100 or more mordenites by making aliphatic aldehyde and carbon monoxide into a catalyst, The manufacturing method of the hydroxycarboxylic acid derivative making it react in a reaction medium and obtaining a hydroxycarboxylic acid derivative" is indicated. It is indicated by the above-mentioned gazette that acetoxyacetic acid is compoundable as hydroxycarboxylic acid.

[0006]However, in this method, a temperature as high as 170-200 \*\* is required for reaction temperature especially to obtain 100-300 \*\* and high yield. When using a toxic high gas like carbon monoxide, the mild thing of a reaction condition is preferred. The mordenite of the mole ratio of SiO<sub>2</sub>/aluminum<sub>2</sub>O<sub>2</sub> high high silica type is dramatically

expensive compared with the usual mordenite.

[0007] As mentioned above, the method indicated in the abovementioned gazette had a problem in respect of safety, economical efficiency, etc.

[0008]Thus, the conventional acetoxyacetic acid synthetic method had problems, like separation of the catalyst from reaction mixture or an objective product is difficult, or a severe reaction condition is required, or a raw material and a catalyst are expensive and there are. [00091

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention solves the problem of the above conventional methods, and primarily aims to provide the method of compounding acetoxyacetic acid economically under a simpler more mild condition.

## [0010]

[Means for Solving the Problem]By using a specific catalyst in which it is comparatively cheap and composition is easy as a result of repeating research wholeheartedly etc., this invention person finds out a method of compounding acetoxyacetic acid with good yield under a mild reaction condition, and came to complete this invention.

[0011] That is, this invention relates to a catalyst for composition of a synthetic method of the following acetoxyacetic acid, and acetoxyacetic acid.

In a synthetic method of acetoxyacetic acid, 1. Under existence of sulfuric acid root support metallic oxide, A synthetic method of acetoxyacetic acid making carbon monoxide, acetic acid, and/or an acetic anhydride react to a compound which generates formaldehyde under formaldehyde and/or a reaction condition into a reaction medium.

Synthetic method of acetoxyacetic acid given in the above 1 which is at least one sort chosen from group which sulfuric acid root support

metallic oxide becomes from sulfuric acid root support zirconia, sulfuric acid root support titania, and sulfuric acid root support tin oxide.

- 3. Synthetic method of acetoxyacetic acid given in the above 1 or 2 which is at least one sort chosen from group which reaction medium becomes from halogenated aliphatic hydrocarbon, halogenated aromatic hydrocarbon, aliphatic hydrocarbon, and aromatic hydrocarbon.
- 4. Catalyst for composition of acetoxyacetic acid which consists of at least one sort chosen from group which consists of sulfuric acid root support zirconia, sulfuric acid root support titania, and sulfuric acid root support tin oxide.

## [0012]

[Embodiment of the Invention]In the synthetic method of acetoxyacetic acid the synthetic method of acetoxyacetic acid concerning this invention, Carbon monoxide, acetic acid, and/or an acetic anhydride are made to react to the compound which generates formaldehyde under formaldehyde and/or a reaction condition under existence of a sulfuric acid root support metallic oxide into a reaction medium. [0013]The sulfuric acid root support metallic oxide into a reaction medium. a catalyst for composition of acetoxyacetic acid is not restricted, for example, can illustrate sulfuric acid root support zirconia, a sulfuric acid root support titania, sulfuric acid root support tin oxide, etc. [0014]Although the holding amount in particular of the sulfuric acid root in a sulfuric acid root support metallic oxide is not restricted, it is usually about 1 to 5 % of the weight preferably about 0.5 to 10% of the

[0015]Although the specific surface area in particular of a sulfuric acid root support metallic oxide is not restricted, it is usually an 80-120-m²/g grade preferably about [50-150 m  $^2$ /] g as measured value by a BET adsorption method.

weight in sulfur conversion to a metallic oxide.

[0016]What was prepared by the publicly known method may be used for a sulfuric acid root support metallic oxide, and a commercial item may be used for it. A sulfuric acid root support metallic oxide can be prepared using Appl. Catal. A, 146 (1996), the method indicated to 3-32, etc., for example. A starting material can be processed with dilute sulfuric acid, and, specifically, it can prepare by the method of calcinating under oxidizing atmospheres, such as air, etc. [0017] The starting material of a sulfuric acid root support metallic oxide can be suitably chosen according to a desired sulfuric acid root support metallic oxide. A starting material may be prepared using a publicly known method, and a commercial item may be used for it. For example, when preparing sulfuric acid root support zirconia, zirconium hydroxide etc. can be illustrated as a starting material. Especially zirconium hydroxide can illustrate what it was not restricted, for example, was prepared from zirconium nitrate dihydrate, zirconium oxide chloride 8 hydrate, etc. When preparing a sulfuric acid root support titania, titanium hydroxide etc. can be illustrated as a starting material. Especially titanium hydroxide can illustrate what it was not



restricted, for example, was prepared from titanium tetraisopropoxide etc. When preparing the sulfuric acid root support tin oxide, tin hydroxide can be illustrated as a starting material. Tin hydroxide can illustrate what was prepared, for example from tin tetrachloride 5 hydrate, octylic acid tin, etc.

[0018]Calcination temperature can be suitably chosen according to a desired sulfuric acid root support metallic oxide. Generally the calcination temperature in the case of preparing sulfuric acid root support zirconia is about 500-700 \*\*, and its about 550-650 \*\* is desirable. Generally the preparation temperature in the case of preparing a sulfuric acid root support titania is about 450-650 \*\*, and is desirable. [of about 500-600 \*\*] The calcination temperature in the case of preparing the sulfuric acid root support tin oxide is about 450-650 \*\*, and its about 500-600 \*\* is desirable.

[0019]The case where sulfuric acid root support zirconia is prepared from zirconium nitrate dihydrate is mentioned as an example, and a preparing method is explained more concretely. If concentrated ammonia water is added until it becomes pH seven to about eight in zirconium nitrate dihydrate solution, zirconium hydroxide deposits. In the obtained zirconium hydroxide, a washing and \*\* exception may process desiccation etc. if needed. Under oxidizing atmospheres, such as air, zirconium hydroxide is continuously processed contact, immersion, etc. and calcinated to dilute sulfuric acid at about 500-700 \*\*.

[0020] The synthetic powder used in the synthetic method of this invention will not be limited especially if it is a compound which generates formaldehyde under formaldehyde and/or a reaction condition. As a compound which generates formaldehyde under a reaction condition, a 1,3,5-trioxane, paraformaldehyde, alphapolyoxymethylene, tetra oxane, etc. can be illustrated, for example. One sort may be independently used for these compounds, and they may use two or more sorts together. Although the quantity in particular of the synthetic powder used for a reaction is not limited, it is usually about 0.5-50 mmol in formaldehyde conversion to 1 g of sulfuric acid root support metal oxide catalysts, and is about 1-5 mmol preferably. [0021] In the synthetic method of this invention, acetoxyacetic acid composition is attained by adding optimum dose of acetic acid and/or acetic anhydrides in a reaction medium. As opposed to the number of mols of the formaldehyde whose addition of acetic acid and/or an acetic anhydride is synthetic powder (the number of mols which was converted at formaldehyde in the case of the compound which generates formaldehyde under a reaction condition), usually, the 100 time mol grade from equimolar -- it is a five to 20 time mol grade preferably.

[0022]Although the reaction medium used by this invention cannot be concerned and can be used for polarity and non-polarity, acetoxyacetic acid is obtained with higher yield by using a solvent with fixed polarity. As a reaction medium, aromatic hydrocarbon, such as aliphatic



hydrocarbon, such as halogenated aromatic hydrocarbon, such as halogenated aliphatic hydrocarbon, such as chloroform and dichloromethane, and chlorobenzene, hexane, cyclohexane, and a methylcyclohexane, and benzene, etc. can be illustrated, for example. As a reaction medium, halogenated aliphatic hydrocarbon, such as chloroform and dichloromethane, is preferred in these. One sort may be independently used for a reaction medium, and it may use two or more sorts together.

[0023] Although the reaction pressure in particular in the synthetic method of this invention is not limited, generally it is a 10 - 100 kg/cm² grade as a carbon monoxide partial pressure, and is a 30 - 60 kg/cm² grade preferably.

[0024] Although reaction temperature in particular is not limited, generally it is about 100-170 \*\*, and is about 130-150 \*\* preferably. [0025]this invention method can be enforced as follows, for example. After putting formaldehyde, a reaction medium, acetic acid and/or an acetic anhydride, and a sulfuric acid root support metallic oxide into autoclave and purging with carbon monoxide if needed, the carbon monoxide of a predetermined pressure is introduced. What was diluted with inactive gas, such as rare gas and nitrogen, may be used for the carbon monoxide to introduce. Stirring, temperature up is carried out and it is made to react preferably fixed time to a predetermined temperature for about 1 to 4 hours. The mixed liquor of acetoxyacetic acid and a solvent is obtained after ending reaction by a \*\* exception carrying out the sulfuric acid root support oxide which is a catalyst from a reaction mixture. although the total pressure in particular of a reaction is not restricted -- usually -- 10 kg/cm2 - a 150 kg/cm2 grade -they are 30 kg/cm<sup>2</sup> - a 70 kg/cm<sup>2</sup> grade preferably.

[0026]Separation of the output from mixed liquor can be performed using publicly known methods, such as extraction and recrystallization. Specifically, the following procedures can be illustrated. If decompression runoff of the reaction medium is carried out from the obtained filtrate after removing a sulfuric acid root support metallic oxide by filtering a reaction mixture, the oil containing an object will be obtained. An object is separable by presenting methods, such as preparative gas chromatography, preparative isolation high performance chromatography, and distillation under reduced pressure, with the obtained oil.

[0027]It is thought with the synthetic method of this invention that acetoxyacetic acid generates as follows. According to a sulfuric acid root support metal oxide catalyst, formaldehyde is changed into a hydroxymethyl cation, and when acetic acid or the acetic anhydride which exists in carbon monoxide and the system of reaction continuously reacts, it gives acetoxyacetic acid of output. The reaction formula in the case of reacting the bottom of existence of a sulfuric acid root support metal oxide catalyst to the formula 1, making carbon monoxide and acetic acid react to formaldehyde, and compounding acetoxyacetic acid is shown.



[0028] [Formula 1]

[0029]

[Effect of the Invention]According to this invention, acetoxyacetic acid can be selectively obtained with high yield under milder temperature and pressure conditions.

[0030]According to this invention, acetoxyacetic acid can be obtained to \*\* high yield, without using strong acid and the expensive solid acid of a fluid by using a sulfuric acid root support metallic oxide composition being easy and comparatively cheap as a catalyst. [0031]Since the catalyst of this invention is solid super-strong acid, separation of the catalyst from output is easy for it. Therefore, the synthetic method of more economical acetoxyacetic acid can be provided.

[0032]

[Example]Hereafter, an example explains this invention in detail. [0033]The aqueous ammonia solution was added 25% until it dissolved 200 g of example 1 zirconium-nitrate dihydrate in the water of 5L and was set to pH 8. After the water (50-60 \*\* warm water) of 3L washed the depositing solid, 115 g of zirconium hydroxide was obtained by a \*\* exception s carrying out a solid and drying it at 100 \*\* for 24 hours. It was air-dry overnight, after contacting 30 ml of 1N sulfuric acid to 2 g of zirconium hydroxide on a filter paper. After putting this into the glass sample pipe and calcinating at 600 \*\* for 3 hours, sulfuric acid root support zirconia was obtained by carrying out the sealed tube at the time of heat.

[0034]After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2 g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 5mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. The glass tube which carried out the sealed tube of the sulfuric acid root support zirconia exploded by this pressure. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 \*\* for 3 hours.

[0035]The \*\* exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. Distillation under reduced pressure of the filtrate was carried out, and it was condensed. What diluted a part of this concentrate with the solvent was used for the following analysis. Gas chromatography (GC), gas chromatography mass (GC-MS) analysis, and NMR measurement were performed. As a result, the main output was identified acetoxyacetic acid. GC analysis which used nheptadecane for the internal standard substance performed a fixed



quantity of acetoxyacetic acid, and it checked that the yield was 60%. [0036] As <a href="mailto:example 2">example 2</a> catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 5mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 110 \*\* for 3 hours.

[0037]The \*\* exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 13%.

[0038]As example 3 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of cyclohexane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of  $50\text{kg}[/\text{cm}\ ]^2$  was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 \*\* for 3 hours.

[0039]The \*\* exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 3.5%.

[0040]As example 4 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of benzene, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm<sup>2</sup> was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 \*\* for 3 hours.

[0041]The \*\* exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 3.0%.

[0042]As example 5 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of chlorobenzene, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 \*\* for 3 hours.

[0043] The \*\* exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 13%.

[0044]As example 6 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting the sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide, 1,3,5-



trioxane 5mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic anhydride 5mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 \*\* for 3 hours. [0045]The \*\* exception carried out the reaction mixture and the

catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 33%.

[0046]As example 7 catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. The sulfuric acid root support zirconia prepared from 2g of zirconium hydroxide to autoclave, After putting in 5mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol by formaldehyde conversion and purging paraformaldehyde with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50kg[/cm] 2 was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 \*\* for 3 hours.

[0047]The \*\* exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 32%.

[0048]Composition of acetoxyacetic acid was tried without using comparative example 1 reaction medium. As a catalyst, the sulfuric acid root support zirconia prepared like Example 1 was used. After putting into autoclave sulfuric acid root support zirconia and 1,3,5-trioxane 5mmol and acetic acid 50mmol which were prepared from 2g of zirconium hydroxide and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm² was introduced. Stirring, temperature up was

[0049]The \*\* exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that acetoxyacetic acid was not generating at all.

carried out and it was made to react to 150 \*\* for 3 hours.

[0050]145 ml of <a href="example 8">example 8</a> titanium tetraisopropoxide was put into the water of 2L, and 125 ml of nitric acid was added 60% continuously. In addition, the water of 5L washed the depositing solid until the aqueous ammonia solution was set to pH 8 25%. 43 g of titanium hydroxide was obtained by drying the obtained solid at 100 \*\* for 24 hours. It was airdry overnight, after contacting 30 ml of 1N sulfuric acid on a filter paper to the titanium hydroxide 2g. After putting this into the glass tube and calcinating at 550 \*\* for 3 hours, the sulfuric acid root support titania was obtained by carrying out the sealed tube.

titania was obtained by carrying out the sealed tube. [0051]After putting the sulfuric acid root support titania prepared from the titanium hydroxide 2g, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm<sup>2</sup> was introduced. The glass sample pipe which carried out the sealed tube of the sulfuric acid root support titania exploded with this pressure. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150



\*\* for 3 hours.

[0052]The \*\* exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, it checked that the yield of acetoxyacetic acid which is the main output was 31%.

[0053]The example 9 tin-tetrachloride 5 hydrate 50g was dissolved in the water of 1L, and the aqueous ammonia solution was added 25% until it was set to pH 9.5-10. After the water of 5L washed the depositing solid, 13 g of tin hydroxide was obtained by a \*\* exception's carrying out a solid and drying it at 100 \*\* for 24 hours. The dipping of the tin hydroxide 2g and 30 ml of the 6N sulfuric acid was stirred and carried out for 30 minutes in the beaker. After the \*\* exception's having carried out the solid, putting into the glass tube what was air-dried overnight and calcinating at 550 \*\* for 3 hours, the sulfuric acid root support tin oxide was obtained by carrying out the sealed tube. [0054] After putting the sulfuric acid root support tin oxide prepared from the tin hydroxide 2g, 1,3,5-trioxane 1.7mmol, 50 ml of dichloromethane, and acetic acid 50mmol into autoclave and purging with carbon monoxide, the carbon monoxide of 50 kg/cm<sup>2</sup> was introduced. Stirring, temperature up was carried out and it was made to react to 150 \*\* for 3 hours.

[0055]The \*\* exception carried out the reaction mixture and the catalyst after ending reaction. As a result of conducting the same analysis as Example 1, the yield of acetoxyacetic acid which is the main output checked that it was 48%.

[Translation done.]

## (19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出職公開書号 特開2001 —335538 (P2001 —335538A)

(43)公開日 平成13年12月4日(2001,12,4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	減削記号	Ρī	デーマコート (参考)
C 0 7 C 67/44		CO7C 67/44	4G069
B 0 1 J 27/053		B01J 27/063	Z 4H006
C 0 7 C 69/14		CO7C 69/14	4 H 0 3 9
# C 0 7 B 61/90	300	CO7B 61/00	300

審査開求 有 請求項の数4 OL (全 6 頁)

(21)出願番号	特輯2000-155737(P2000-155737)	(71)出庭人	301000011	
			経済産業省産業技術総合研究所長	
(22) 出願日	平成12年 5 月26日 (2000, 5, 25)		東京都千代田区電が関1丁目3番15	9
		(72) 発明者	相馬 芳枝	
		,	大阪府池田市緑丘1丁目8番31号	<b>丁煜抄</b>
			術院大阪工業技術研究所内	
		(72) 発明者		
		(12/30/99)	** 一 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 二	
				LANK
			<b>络院大阪工業技術研究所内</b>	
		(72)発明音	森彩	
			大阪府池田市緑丘1丁目8番31号	工業技
			衛院大阪工業技術研究所内	

(54) [発明の名称] 磁酸根担持金属酸化物を無葉とするアセトキシ酢酸の合成法

## (57)【要約】

[課題] より簡易に、より最初な条件下において、経済 的にアセトキン酢酸を合成する方法を提供する。 解決手段) アセトキン酢酸の合成法において、確敵根 相持金属酸化物の存在下、ホルムアルテヒトをよび/ま たは反応条件下においてホルムアルテヒトを生成する化 合物に、一般化炭素と節節はよび/または無水酢酸とを 反応媒体中において反応させることを特徴とするアセト キン酢酸の合成法。

る。

(2)

#### 【特許請求の範囲】

【贈求項1】アセトキシ酢酸の合成法において 遊酔根 担持金属酸化物の存在下、ホルムアルデヒドおよび/ま たは反応条件下においてホルムアルデヒドを生成する化 合物に、一酸化炭素と酢酸および/または無水酢酸とを 反応媒体中において反応させることを特徴とするアセト キシ酢酸の台成法。

1

【請求項2】藏酸根相待金属酸化物が 硫酸根損持ジル コニア、硫酸银組持チタニアおよび鞣酸根担持酸化スズ からなる群から選択される少なくとも1種である譲求項 10 方法は、安全性、経済性などの点で問題があった。 1 に記載のアセトキシ酢酸の合成法。

【請求項3】反応線体が、ハロゲン化脂肪族炭化水素、 ハロゲン化芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素および芳香 **族炭化水素からなる群から選択される少なくとも1種で** ある請求項1または2に記載のアセトキシ酢酸の合成 法。

【請求項4】確骸根担待ジルコニア、確敵根担持チタニ アおよび硫酸根担持酸化スズからなる群から選択される 少なくとも1種からなるアセトキシ酢酸の合成用触媒。 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、アセトキシ酢酸 (アセチルグリコール酸)の合成法に関する。

[0002]

【従来の技術】アセトキシ酢酸は、農薬や裏面処理剤な ど裸々な化学製品を製造する際に合成原料として用いち れており、化学工業において重要な化合物である。 【0003】アセトキシ酢酸を合成する方法としては、 グリコール酸エチルと酢酸をベンゼン中で少量の鞣酸と ともに加熱して、生じた水と酢酸エチルを除去し合成す 30 る方法(Beilstein, 3, 233)、アルカリ金属ヨウ化物。 金属酸化物または金属酢酸塩、ヨウ素の三成分共存下 で、酢酸と酸素ガスを高温高圧下で反応させる方法(特 開昭56-63941号公報)などがある。

【0004】前者の方法は、原料のグリコール酸エチル は刺激性で引火性のある物質なので、取り扱いが容易で なく、また高価である。後者の方法では、三成分を共存 させないと触媒能を発揮しないので使用する試薬数が多 くなり触媒と生成物との分解操作が整縦となること、コ スト高にもなること、生成物であるアセトキシ酢酸の収 40 率が低いこと(実施例におけるアセトキシ酢酸の収率:1 %)などの問題点がある。従って、これらの方法は、工 羹的に優れた方法とは言えない。

【0005】特開平11-147042号公銀には、「脂肪族アル デヒドと一酸化炭素とを触媒としてSiGs/AlsOsモル比 が少なくとも100以上のモルデナイトを用い、反応媒体 中で反応させヒドロキシカルボン酸誘導体を得ることを 特徴とするヒドロキシカルボン酸誘導体の製造方法」が

【0006】しかし、この方法では、反応温度が100~3 90°C. 高い収率を得るには特に170~200°Cという高い温 度が必要である。 一酸化炭素のような毒性の高い気体

を用いる場合、反応条件は穏和であることが好ましい。 さらに、Sio, /Ai, G,のモル此の高いハイシリカタイプ のモルデナイトは、通常のモルデナイトと比べて非常に 高価である。

【0007】以上のように、上記公報に記載されている

【0008】との機に従来のアセトキン的融合成法は、 反応液からの触媒や目的生成物の分離が困難であった

り、過酷な反応条件が必要であったり、原料や触媒が高 価であるなどの問題点を有していた。

[0009]

[発明が解決しようとする課題] 本発明は、上記のよう な従来法の開題点を解決し、より簡易に、より穏和な条 件下において、経済的にアセトキシ酢酸を合成する方法 を提供することを主な目的とする。

20 [0010]

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意研究を 重ねた結果、比較的安価で合成が容易な特定の触媒を用 いることなどにより、穏和な反応条件下においてもアセ トキシ酢酸を良好な収率で合成し得る方法を見出し、本 発明を完成するに至った。

【0011】即ち、本発明は、下記のアセトキシ酢酸の 合成法およびアセトキシ酢酸の合成用触媒に係る。

1. アセトキン酢酸の台成法において、硫酸根組持金属 酸化物の存在下、ホルムアルデヒドおよび/または反応 条件下においてホルムアルデヒドを生成する化合物に、 一酸化炭素と酢酸および/または無水酢酸とを反応媒体 中において反応させることを特徴とするアセトキシ酢酸

の合成法。 2. 議職根担持金属職化物が、硫酸根担待ジルコニア、 硫酸银担待チタニアおよび硫酸根担持酸化スズからなる 群から選択される少なくとも1種である上記1に記載の

アセトキシ酢酸の合成法。 3. 反応媒体が、ハロゲン化脂肪族炭化水素、ハロゲン 化芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水 素からなる群から選択される少なくとも1種である上記

1または2に記載のアセトキシ酢酸の合成法。

4. 議職根担持ジルコニア、硫酸根担持チタニアおよび 硫酸银担持酸化スズからなる群から選択される少なくと も1種からなるアセトキン酢酸の合成用鰊媒。

[0012]

【発明の実施の形態】本発明に係るアセトキシ酢酸の台 成法は、アセトキシ酢酸の合成法において、硫酸根担待 金属酸化物の存在下 ホルムアルデヒドおよび /きたは

中で反応させヒトロキシカルボン酸誘導体を得ることを 特徴とするヒドロキシカルボン酸誘導体の製造方法 |が 開示されている。上記公報には、ヒドロキシカルボン酸

成法は、アセトキシ酢酸の合成法において、硫酸根担持 金属酸化物の存在下、ホルムアルデヒドおよび/または 反応条件下においてホルムアルデヒドを生成する化合物 としてアセトキシ酢酸が合成できることが開示されてい 50 に、一酸化炭素と酢酸および/または無水酢酸とを反応

(3)

【0013】アセトキシ酢酸の合成用触媒として用いる 硫酸根担持金属酸化物は、特に制限されず、例えば、硫

媒体中において反応させることを特徴とする。

硫酸根担持金属酸化物は、特に制限されず、例えば、硫 酸根短続シルコニア、硫酸根担続チタニア、硫酸根担続 酸化スズなどを例示することができる。

- [0014] 端版根担综金國際化物における硫酸根の担 結畫は、特に制限されないが、全層酸化物に対して、硫 積換算で通常0,5~10重置%程度。好ましくは1~5重量 %程度である。
- [0015] 蘇酸根担約金属酸化物の比較面積は、特に 19 制限されないが、BET法による測定値として、通常90~1 50㎡/確度、好ましくは80~120㎡/確度である。
- [0016] 蘇酸根相停金融酸化物漆、公和の方法によって調製したものを用いてもよく、市販品を用いてもより、麻酸化相停金属酸化物漆、例えば、Appl. Catal、A, 146(1996)、3-2に記載まれている方法などを用いて調製することができる。具体的には、出発物質を脅磁酸で処理し、空気などの影け雰囲気下に続いて換成する方法などによって閲製することができる。
- 【0017] 端散根担待金属酸化物の出発物質は、所望 20 の磷酸根担待金属酸化物に応じて適宜透択することができる。出発物質は、公知の方法を用いて調製してもよ
- く、市販品を用いてもまし、例えば、確認性担待ジルコニアを顕複する場合は、出発物質として、水酸化ジルコニウムなどを何不できる。水酸化ジルコニウムは、特に制限されず、何えば硝酸ジルコニウムニ水和物、塩化酸化ジルコニウム「八本和物などから調製したものなどを例不できる。硫酸物担待テカニアを顕製する場合は、出発物質として、水酸化チウンは、特に制限されず、何えばチカンテトライソプロ 30 ボキンドなどから調製したものなどを何不できる。硫酸 根担持酸化ススを興するとができる。水酸化スズは、例えば四塩にススゴ水和物、オクチル酸スズなどから調製した人のなどを何不する。
- [0018] 策成温度は、所望の確認を担待全属酸化物に応じて適直選択することができる。 議館検担持シルコニアを調験する場合の機成温度は、一般に500~700<sup>1</sup>7程度であり、550~500<sup>1</sup>7程度が望ました。 硫酸検担持チタニアを調製する場合の調製温度は、一般に450~650<sup>1</sup>7程度であり、500~600<sup>1</sup>7程度が望ました。 硫酸検担持動化 スズを調製する場合の機成温度は、450~650<sup>1</sup>7程度であり、500~600<sup>1</sup>7程度が望ました。
- [0019] 硝酸ジルコニウム二水和物から硫酸根担待 ジルコニアを調整する場合を例似学げて、調製方法をよ り具体的に説明する。硝酸ジルコニウム二水和物水溶液 に247~物度度仅なるまで増了ンモニア水を加えるた。水

漬などの処理を絡し、続いて空気などの酸化雰囲気下に おいて500~700℃程度で機成する。

[0021] 本発明の合成法においては、反応媒体中に 適量の前数および/または無水前段を活加することによってアセトキン 看設合成が可能となる。前数および/またば無水前数の協加査は、 合成原料であるボルムアルデ ヒドのモル数(反応条件下においてボルムアルデヒドを 生成する化合物の場合にはボルムアルデヒドに換算した セル数)に対して、通常等モルから100倍モル程度、好ま しくは5~20倍モル理費である。

【0022】本発明で使用される反反域体は、極性、非極性に関わらず険用できるが、一定の整性を持つ治域を 使用することによって、より高い収率でテセトキン酢酸が得られる。反反域体として、例えば、クロロホルム、 ジクロロメタンなどのハロゲン化風が肺隙化水素、クロレス・ゼン等のハロゲン化芳香転換化水素、ヘキサン、シクロへキサン、メチルンクロヘキサン等の脂肪焦燥化 水素、ペンゼン等の芳香族炭化水素などを例示すること ができる。反反域体としては、これらの中では、クローホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン(肥脂肪族炭化水素が好ました。反応域体は、1種を単独で用いても良く、2世見上を開めても良い。

- [0023]本発明の合成法における反応圧力は、特に 限定されるものではないが、一般に一階比例素分圧とし て10~100kg/cm²程度であり、好ましくは30~60kg/cm² 程度である。
- 【0024】反応温度は特に限定されるものではない が、一般に100~170℃程度であり、好ましくは130~150 ℃程度である。
- [0025]本発明方法は、例えば以下のようにして実施することができる。オートクレーブにホルムアルデヒ 下 反応媒体 葡酸 みよび/また以供水溶酸並びに高酸 根細特金属酸化物を入れ、必要に応じて一般化炭素でパ ージした後、所定の圧力が一般化炭素を導入する。導入 する一般化炭素は、希ガス、速素などの不活性ガスで帯 細したものを用いてもよい。線投りながら前ぎの場合ま

酸化ジルコニウムが新州する。復られた水酸化ジルコニ 線化たものを用いてれよい。線控しながら所幸の煙度を http://www4.ipdl.inpit.go.jp/tjcontentums.ipdl?N0000...48=&N0349=&N0704=1E\_N/%3e%3e%3e%3e%3e%3a%3a%3a7#### (1 of 2)6/9/2008 10:09:13 AM

にpH2~8程度になるまで濃アンモニア水を加えると、水 酸化ジルコニウムが析出する。得られた水酸化ジルコニ ウムには、必要に応じて、洗浄、濾別、乾燥などの処理 で昇温し、一定の時間、好ましくは1~4時間程度反応

する一酸化炭素は、希ガス、窒素などの不活性ガスで希 釈したものを用いてもよい。機拌しながら所定の温度ま をしてもよい。水酸化ジルコニウムを釜硫酸に緩触、浸 50 させる。反応終了後、反応混合物から触媒である磷酸根

\*り、目的物を分解することができる。

担持酸化物を濾別することにより、アセトキシ酢酸及び 溶媒の混合液が得られる。反応の全圧は、特に副曝され ないが、通常19kg/cm ~150kg/cm 程度、好ましくは30k

q/qri~70kg/qri程度である。 【0026】混合液からの生成物の分離は、抽出、再結 黒などの公知の方法を用いて行うことができる。具体的 には、以下のような手順を例示することができる。反応 据合物をろ過することにより硫酸根損持金属酸化物を除 去した後、得られたろ液から反応媒体を減圧流去する と、目的物を含む抽状物質が得られる。得られた油状物 10 場合の反応式を示す。 智を分取ガスクロマトグラフィー、分取高速液体クロマ トグラフィー、減圧蒸留などの方法に供することによ \*

【0027】本発明の合成法では、以下のようにしてア セトキシ酢酸が生成すると考えられる。硫酸根粗持金属 酸化物無線によって、ホルムアルデヒドはヒドロキシメ チルカチオンに変換され、続いて一酸化炭素と反応系中 に存在する酢酸あるいは無水酢酸が反応することによ り、生成物のアセトキン酢酸を与える。式1に、硫酸根 担持金属酸化物触媒の存在下、ホルムアルデヒドに一酸

化炭素と酢酸とを反応させてアセトキン酢酸を合成する [0028]

[式1] CHaCOCCHaCOOH (at.1)

[0029]

【発明の効果】本発明によれば、より穏和な温度・圧力 20 グラフィー(GC)、ガスクロマトグラフィー質量(GC-MS) 条件下でアセトキシ酢酸を選択的にかつ高収率で得るこ とができる。

【0030】本発明によれば、触媒として、台或が容易 であって、比較的安価な確敵根担持金属酸化物を用いる ことにより、液体の強酸や高価な固体酸を使用すること なく、アセトキシ酢酸を択的かつ高収率に得ることがで きる。

【0031】本発明の無媒は、固体超強酸であるので、 生成物からの触媒の分離が容易である。よって、より経 済的なアセトキシ酢酸の合成法を提供できる。 [0032]

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細に説明する。 [0033]実施例1

硝酸ジルコニウム二水和物200gを5しの水に溶解しpH8 になるまで25%アンモニア水溶液を加えた。析出した固 体を3Lの水(50~60℃の温水)で洗浄した後、固体を3 別し、100°Cで24時間乾燥させることにより、115gの水 酸化ジルコニウムを得た。水酸化ジルコニウム2g/C1N流 酸30mlをろ紙上で接触させた後、一晩原乾した。これを 封管することにより硫酸银和徐ジルコニアを得た。

【0034】オートクレープに、水酸化ジルコニウム2 gより調製した鞣酸根担持ジルコニア、1.3.5-トリオキ サン Smno1、ジクロロメタン 59mlおよび酢酸 59mmolを入 れ、一酸化炭素でパージした後、50kg/om/の一酸化炭素 を導入した。硫酸根担持ジルコニアを封管したガラス管 は、この圧力で破裂した、機栓しながら、150°Cまで昇 混し 3時間反応させた。

蝶で希釈したものを以下の分析に用いた。ガスクロマト 分析およびMR例定を行った。その結果、主生成物はア セトキシ酢酸と同定された。内部標準物質にn-ヘブタデ カンを用いたGC分析によりアセトキシ酢酸の定量を行 い。その収率が60%であることを確認した。

[0036]実総例2 触媒として、実施例1と同様に調製した硫酸根担持ジル

コニアを用いた。オートクレーブに水酸化ジルコニウム 2gから調製した端酸根担持ジルコニア、1,3,5-トリオキ サン Smnol ジクロロメタン 50ml および酢酸 50mnol を入 30 れ、一酸化炭素でパージした後、50kg/cm/の一酸化炭素 を導入した。撹拌しながら、110°Cまで昇温し、3時間反

応させた。 【0037】反応終了後、反応混合物と触媒とをろ別し た。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であ るアセトキシ酢酸の収率が13%であることを確認した。

候媒として、実験例1と同様に調製した硫酸根損持ジル コニアを用いた。オートクレーブに水酸化ジルコニウム 2aから調製した磷酸根担持ジルコニア。1,3,5-トリオキ ガラス試料管に入れ、600°Cで時間擦成した後、熱時に 46 サン1.7mmoil、シクロヘキサン50miおよび酢酸50mmoilを 入れ 一酸化炭素でパージした後、50kg/qgiの一酸化炭 素を導入した。撹拌しながら、150°Cまで昇温し、 2時間 反応させた。

> 【0039】反応終了後、反応混合物と触媒とをる別し た。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であ るアセトキシ酢酸の収率が3.5%であることを確認し た。

【0040】実総例4

[0038]実総例3

た。ろ液を減圧蒸図し濃縮した。この濃縮液の一部を終 50 コニアを用いた。オートクレーブに水酸化ジルコニウム

は、この圧力で破裂した。捌拌しながら、150°Cまで昇 湿し、3時間反応させた。

た。 [0040]実総例4  (5)

2gから調製した確認根担持ジルコニア、1,3,5トリオキ サン1.7mmo1、ベンゼン50m1および酢酸 90mmo1を入れ。 一酸化炭素でパージした後、50kg/cmfの一酸化炭素を導 入した。機律しながら、150°Cまで昇温し、時間反応さ せた。

【① 0 4 1】反応終了後、反応混合物と無線とを名別した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるアキトキシ酢酸の収率が3.0%であることを確認し

#### [0042]実施例5

無線として、実総例1と同様に認製した施設税目持ジルコニアを用いた。オートクレーブに水酸化ジルコニウムなかの類製した端設税目標ジルコニア 1.3,5トリオキサン1.7mmの1、クロエベンゼン5milをよび危険50mmの1を入れ、一般化検索でパージした後、50kg/cmiの一酸化炭素を導入した。排掉しながら、150℃まで昇温し、労闘反応させた。

[0043] 反応終了後、反応複合物と無媒とを多別した。実施例」と同様の分析を行った結果、主生成物であるアセトキシ酢酸の収率が12%であることを確認した。 [0044] 実施例6

触線として、実施例1と同様に顕微した硫酸熱阻却シンコニアを用いた。オートクレーブに水酸化シルコニウムなの数線以上、硫酸素相排をジレコニア・1,3、5・リオキサン Smnol、ジクロロメタン Sm1はよび無水布酸 Smoolを入れ、一般比較素でパージした後、S0kq/cm/の一酸化炭素を導入した。 接針しながら、150℃まで昇温し、 時間 反応させた。

[0045] 反応終了後、反応混合物と触媒とを多則した。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるのプセトキシ酢酸の収率が3%であることを確認した。 [0046] 実施例7

無線として、実験例1と同様に翻載した流動機但持ジルコニアを用いた。オートクレーブに水動性ジルコニウム コニアを用いた。オートクレーブに水動性ジルコニウム マウムから調整した流動機程はデジルコニア、パラホルムアル デヒトをホルムアルデヒト換算で5mmol、ジクロロメタ ン55mmid よび酢酢50mmolを入れ、一般化炭素でパージした 次後、50kg/cmfの一酸化炭素を導入した。繊維しなが 5、150で3で再量し、透明原で応させた。

[0047] 反応終了後、反応混合物と無嫌とをる別し、46 た。実施例1と同様の分析を行った結果、主生成物であ るアセトキシ酢酸の収率が32%であることを確認した。 [0048]比較例1

反応媒体を用いずにアセトキシ酢酸の合成を試みた。触 媒として、実施例1と同様に顕製した硫酸根担持ジルコ ニアを用いた。オートクレーブに水酸化ジルコニウム2a から調製した確飲根担待ジルコニア、1,3,5-トリオキザンSempilaよび酢酸50mmolを入れ、一酸化炭素でパージした後、50kg/cafの一酸化炭素を導入した。繊維しながら、150℃まで昇温し、勝間反応させた。

[0049] 反応終了後、反応複合物と無嫌とをろ別した。実施例1と同様の分析を行った結果、アセトキシ酢酸が全く生成していないことを確認した。

## 【0050】実能例8

チタンテトライソプロボキシト145mを2Lの水に入れ、 続いて6が結膜を2LSml切えた。2がアンモニア水溶液 をptekになるまで加え、析出した固体を5Lの水で洗浄した。得られた固体を190fでで4時間軽減させることにより43gの水酸化チタンを得た。水酸化チタン2gに対して1 N電磁3mlを5板上光接触させた後、一般風歌した。これをガラス管に入れ、550°Cで3時間接成した後、針管することにより確談根目をチタニアを得た。

【0051】オートクレーブに、水酸化チタン2gから 調製した確認規程待チタニア、1,3,5-トリオキサン1.7m ∞1、ジクロロメタン50mlおよび時間50mm1を入れ。 20 酸化鉄素でパージした後、50kg/cmfの一酸化炭素を導入 した。確認機担持チタニアを封営したガラス試料管は、 この圧力によって破裂した。親粋しながら、150℃まで 昇重し、寿間別反応きせた。

【0052】 気体終了後、反応複合物と触媒とを3引した。実験例1と同様の分析を行った結果、主生成物であた。実験例1と同様の分析を行った結果、主生成物であるととを確認した。 【0053】実験例3

四塩化スズ五水和物50gを1Lの水に溶解し、p49.5~10 になるまで29%アンモニア水溶液を削えた。析出した固 体を5Lの水で洗浄した後、固体を5則し、100°℃で24時 間敷焼きせることにより、13gの水酸化スズを得た。水 酸化スズ2gと6N硫酸36m1をビーカー中で機幹して30分 間浸せきした。固体を6別し、一般風乾したものをガラ ス管に入れ、550°℃で時間焼成した後、封管することに より硫酸物配料を能化スズを得た。

【0 0.5 4】オートクレーブに、水腔化スズ2から調製 した硫酸模型特節化スズ、1,3,5-トリオキサン1.7meo 1、ジクロロメタン50m3まどが前野50mm0を入れ、一般 化炭素でパージした後、50kg/cm²の一酸化炭素を導入した。 指持しなから、150℃まで界温し、海南関反応させた。

【0055】反応終了後 反応複合物と触媒とを3別した。実験例1と同様の分析を行った結果 主生成物である。実をトキシ酢酸の収率が、48%であることを確認した。

(6) 特開2001-335538

フロントページの続き

F ターム(参考) 40069 AA03 AA08 BA04A BA04B BA04A BA04B BA05A BA05B BB04A BB04B BB15B BC35A BC55B BC50A BC50B BC51A BC51B CE25 BA08 BA01Y FA01 FA02 FB09 FB14 4H006 AA02 AC21 AC48 BA55 BE40 KA32 4H039 CA66 CF30